

**ABSTRACT**  
**JP 4-50756**

**\*\*\* PATENT GROUP \*\*\***

-12- (WPAT)

ACCESSION NUMBER 92-109369/14

SECONDARY ACCESSION C92-050579

XRPX N92-081793

TITLE Amine sensor e.g. for judging freshness of fish -  
contg. ruthenium di:oxide and tungsten tri:oxide

DERWENT CLASSES D12 E19 J04 S03 E35 R16

PATENT ASSIGNEE (FIGA-) FIGARO GIKEN KK

NUMBER OF PATENTS 1

PATENT FAMILY J04050756-A 92.02.19 (9214) JP

PRIORITY 90.06.18 90JP-160338

APPLICATION DETAILS 90.06.18 90JP-160338

ABSTRACT (J04050756)

RuO of 0.01 to 0.6 atomic % is added to WO3 in the  
Ru/W atomic ratio.

USE/ADVANTAGE - Used to detect amine  
compounds such as ammonia, trimethylamine, aniline,  
etc.. A gas sensor having high sensitivity to amine  
compounds can be obtd., and it can be used to judge  
the freshness of fish, etc.. (5pp Dwg.No.0/0)

AM

## ② 公開特許公報(A) 平4-50756

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>G 01 N 27/12  
B 01 J 23/64

識別記号

1 0 3 M

庁内整理番号

C 8310-2J  
8017-4G

④ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 アミンセンサ

⑦ 特 願 平2-160338

⑧ 出 願 平2(1990)6月18日

⑨ 発 明 者 松 浦 吉 展 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社  
 ⑩ 発 明 者 江 頭 誠 長崎県長崎市横尾4丁目7番15号  
 ⑪ 出 願 人 フィガロ技研株式会社 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号  
 ⑫ 代 理 人 弁理士 塩 入 明 外1名

## 明 細 書

発明の名称 アミンセンサ

特許請求の範囲

(1) WO<sub>3</sub>にRuO<sub>3</sub>をRu/Wの原子比で、  
0.01~0.6原子%添加した、アミンセンサ。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

この発明は、アンモニア、トリメチルアミン、  
アニリン等のアミン化合物のセンサに関する。

[従来技術]

アンモニア、トリメチルアミン、アニリン等の  
アミン化合物は代表的な悪臭物質の一つであり、  
その臭いは鮮魚類の腐敗臭として知られている。  
アミン化合物を代表するものとしてトリメチルア  
ミンを用いることが一般的であり、鮮魚類から発  
生するトリメチルアミン濃度を測定し、魚介類の  
鮮度判定を行うことが提案されている。しかしな  
がら、半導体ガスセンサのアミン化合物への感度  
は低く、魚介類の鮮度判定への応用は困難である。  
なお特開昭60-202,345号は、WO<sub>3</sub>

に2~10重量%のRuO<sub>3</sub>を添加したガスセンサ  
を開示している。このガスセンサは一般化炭素用  
のガスセンサであり、2~10重量%のRuO<sub>3</sub>添  
加は、Ru/Wの原子比に換算すると3.5~17  
原子%の添加に相当する。発明者らはこのガスセ  
ンサの追試を行ったが、センサはアミン感度を示  
さなかった(第3図、第4図参照)。

[発明の課題]

この発明の課題は、アミン化合物に高感度な半  
導体ガスセンサを提供することにある。

[発明の構成]

この発明では、WO<sub>3</sub>にRu/Wの原子比で0.  
01~0.6 (Ru/W a t m. %) のRuO<sub>3</sub>を添  
加する。WO<sub>3</sub>はアミン感度の高い金属酸化物半  
導体であり、これにRu/Wの原子比で0.01原  
子%以上のRuO<sub>3</sub>を添加するとアミン感度が著し  
く向上し、0.6%原子程度まで高いアミン感度  
が得られる。以下Ru/Wの原子比を%単位で表  
した単位を、単に%あるいは原子%という。なお  
WO<sub>3</sub>の式量は231.9、RuO<sub>3</sub>の式量は133

0.1であり、Ru/Wで1原子%のRuO<sub>3</sub>は0.57 RuO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>濃度%に相当する。一方1原子%を超えるRuO<sub>3</sub>添加では、アミン感度は失われてしまう。

RuO<sub>3</sub>に代えPtやPd、Ir、Auを用いても、アミンへの増感作用は得られない。

#### [実施例]

##### センサの調製

タングステン酸アンモニウムを500℃で熱分解し、粉砕後に酸化ルテニウム(4価)水溶液を含浸させ、500℃で酸化ルテニウムを熱分解した。酸化ルテニウムを含浸させたWO<sub>3</sub>をアルミナパイプの表面に塗布し、700℃で5分間焼結し、センサとした。酸化ルテニウムに代え、酸化白金酸、Pdの王水溶液、酸化イリジウム、酸化金酸の各水溶液を加え、比較例のセンサとした。またタングステン酸アンモニウムに代え、WO<sub>3</sub>を出発材料としたものを用い、同様のセンサを調製した。更にWO<sub>3</sub>に代え、スズ酸のゾルを500℃で熱分解したものを用い、同様に酸化ルテニ

ウムの水溶液を含浸させ、熱分解後に焼結してセンサとした。

WO<sub>3</sub>の調製方法やRuO<sub>3</sub>の添加方法、あるいはセンサの調製は任意である。またセンサには、アルミナゾル、シリカゾル等のバインダーを焼結時に加えても良い。なおタングステン酸アンモニウムを出発材料としたものも、WO<sub>3</sub>を出発材料としたものも、同等の結果を示したので、以下タングステン酸アンモニウムを出発材料とするセンサについて説明する。

第8図に、センサの構造を示す。2はRuO<sub>3</sub>を含浸したWO<sub>3</sub>の厚膜、4はアルミナパイプ、6、8は一对の電極、10はヒータである。

#### 特性

第1図に、WO<sub>3</sub>に0.1原子%のRuO<sub>3</sub>を加えたセンサについて、280℃での結果を示す。結果は、エタノール100ppm中での抵抗値R<sub>0</sub>を基準に示す。水素への感度は低く、トリメチルアミン(TMA)、NH<sub>3</sub>、エタノールにほぼ同等の感度を示す。

第2図に、同じセンサについて350℃での結果を示す。この温度でも、TMAやNH<sub>3</sub>への感度は高い。

第3図に、RuO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>系センサについて、RuO<sub>3</sub>濃度の影響を示す。測定温度は280℃、試験は各100ppmのガスへの感度を示す。0.01原子%のRu添加でアミン感度は著しく増加し、0.1原子%付近に最適値があり、0.5原子%でも高いアミン感度が得られる。しかし1原子%以上の添加では、アミン感度は失われる。

第4図に、RuO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>系センサについて、350℃でのRuO<sub>3</sub>濃度の影響を示す。第3図と同様、0.01~0.5原子%で、高いアミン感度が得られる。

第5図に、WO<sub>3</sub>に対する各0.1原子%の添加効果を示す(測定温度280℃)。RuO<sub>3</sub>以外の添加物では、アミンへの感度は低い。第6図に、350℃の測定温度での結果を示す。RuO<sub>3</sub>以外では、アミン感度は低い。

第7図に、430℃でのTMAへの応答特性を

示す。縦軸はセンサ抵抗Rsを示す。

SnO<sub>2</sub>/RuO<sub>3</sub>センサとWO<sub>3</sub>/RuO<sub>3</sub>センサの比較結果を表1に示す。測定温度は280℃である。

試 料	感 度			
	TMA	NH <sub>3</sub>	エタノール	H <sub>2</sub>
SnO <sub>2</sub> 系				
0.1原子% RuO <sub>3</sub>	2	7	20	8
1.0原子% RuO <sub>3</sub>	...	3	10	4
WO <sub>3</sub> 系				
0.1原子% RuO <sub>3</sub>	35	90	40	1.4
1.0原子% RuO <sub>3</sub>	1.5	2	3	...

\* 感度は、各100ppmのガスを用いて測定。

#### [発明の効果]

この発明では、トリメチルアミン等のアミン化合物に高感度なガスセンサが得られ、魚介類の腐敗判定等の利用が可能になる。

## 図面の簡単な説明

第1図は、実施例の特性図 ( $R_u/W$ の原子比 0.1%, 固定温度280℃)。

第2図は、実施例の特性図 ( $R_u/W$ の原子比 0.1%, 固定温度350℃)。

第3図は、 $R_u/W$ 比を変えた図の実施例の特性図 (固定温度280℃)。

第4図は、 $R_u/W$ 比を変えた図の実施例の特性図 (固定温度350℃)。

第5図は、添加物の電阻の差を示す特性図 (固定温度280℃)。

第6図は、添加物の電阻の差を示す特性図 (固定温度350℃)。

第7図は、実施例の応答波形を示す特性図 (固定温度430℃)。

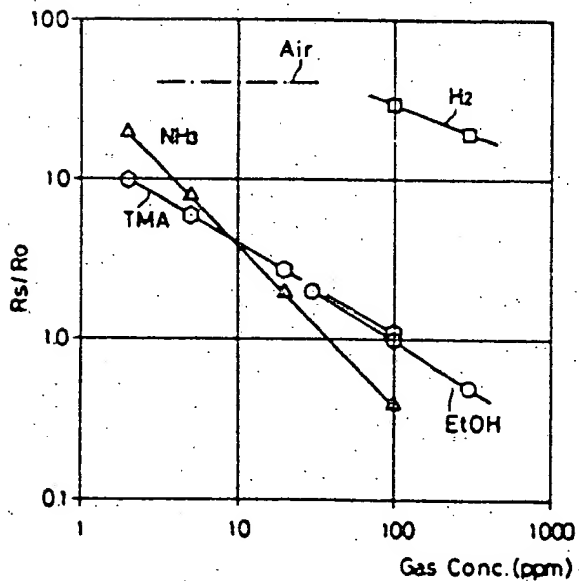
第8図は、実施例のセンサの断面図である。

特許出願人 フィガロ技研株式会社

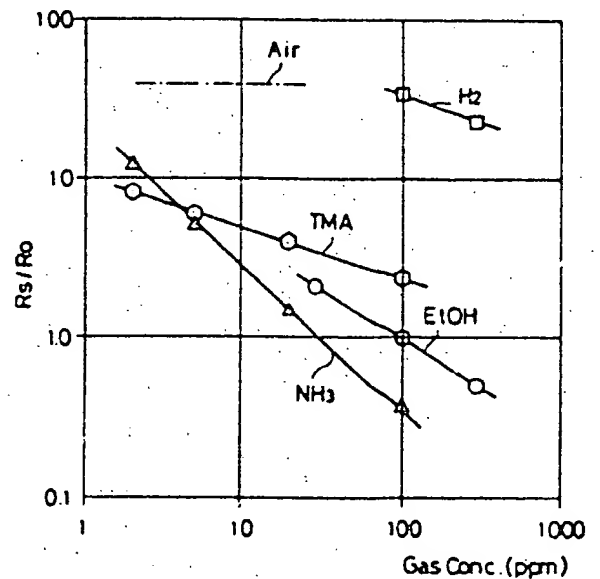
代理人 弁理士 (8683) 堀入 明 他1名



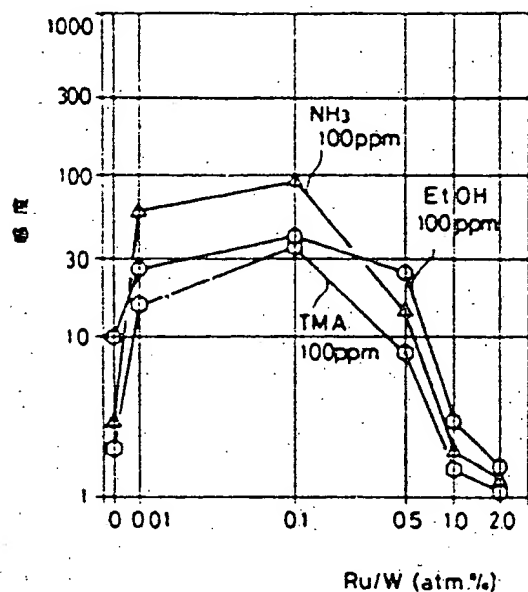
第 1 図



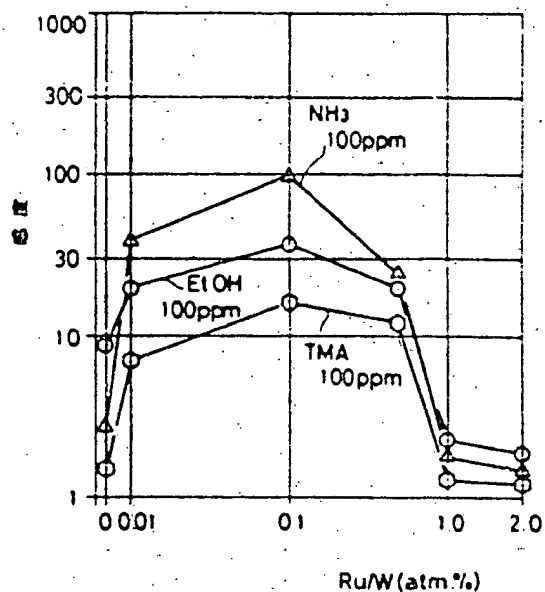
第 2 図



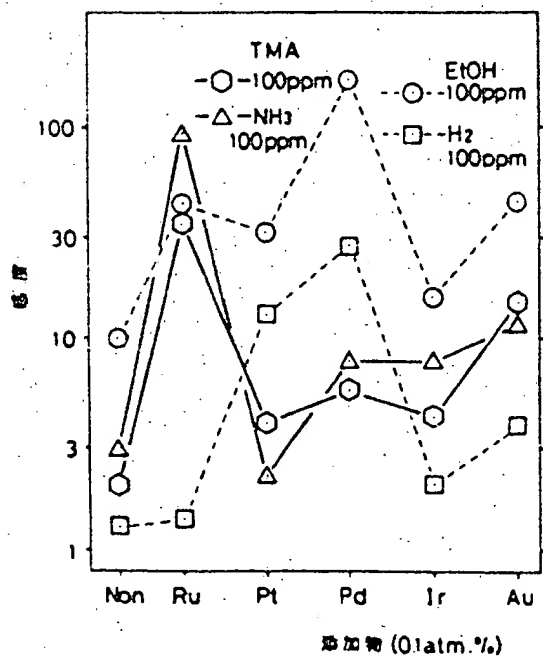
第 3 図



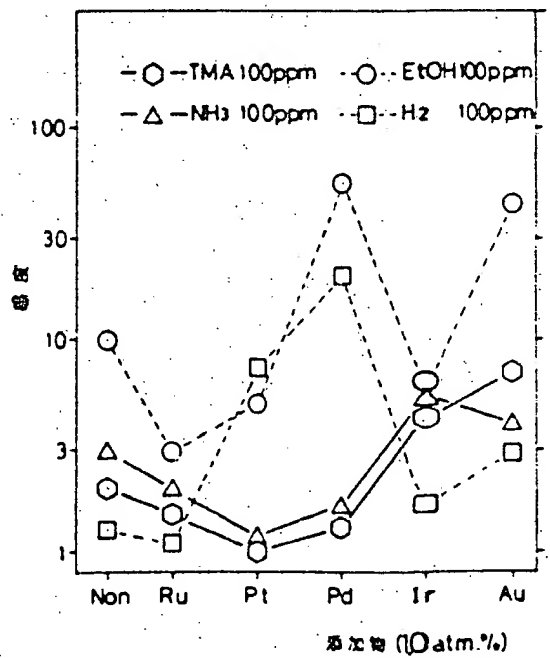
第 4 図



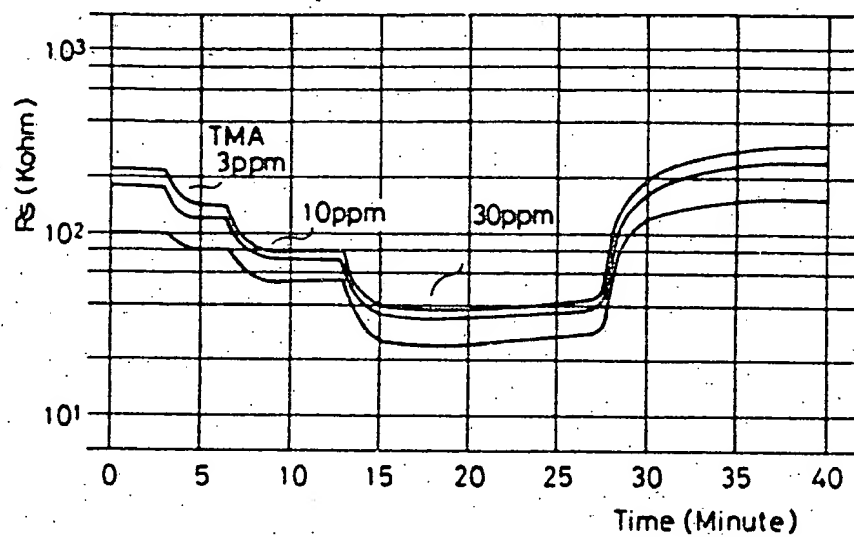
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

